

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-272731

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

C08G 63/16

(21)Application number : 08-110085

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1996

(72)Inventor : SAITO HIDEKAZU
ONISHI TAKASHI**(54) POLYESTER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester having excellent hydrolysis resistance and no tendency toward crystallization and being useful for coating materials, adhesives, etc., by selecting a polyester consisting mainly of specified repeating units and having a specified number-average molecular weight.

SOLUTION: This polyester mainly consists of repeating units represented by the formula:

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₄-CH-(CH₃)-CH₂-O- and/or formula:

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)(CH₂)₅-CH(CH₃)-CH₂-O- [wherein R is a 2-20C alkylene, a cycloalkylene, an arylene or

-C₆H₄-X-C₆H₄- (X is O, S, SO₂, a 2-8C alkylidene or a 1 or 2C alkylene)] and has a number-average molecular weight of 300-30,000. The polyester is useful for polyurethanes, polyamide elastomers, etc., and gives articles having excellent flexibility and hydrolysis resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to new polyester and the polyester suitable for intended use, such as coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, and a polyester elastomer, in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In fields, such as coating, adhesives, and polyurethane, the polyester whose molecule terminal is a hydroxyl group is used from the former. As such polyester, the polyester obtained from polyhydric alcohol, polybasic acid, its anhydride, or its ester derivatives, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, a propylene glycol, neopentyl glycol, 1, 4-butanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, a trimethylol propane, and a glycerol, is known. The polyester of the

terephthalic acid, which was together aromatic dicarboxylic acids, such as phthalic anhydride, an isophthalic acid, and a polyhydric alcohol more than divalence or trivalence, and is obtained as polybasic acid also in these polyester is widely used in fields, such as coating and adhesives.

[0003] Moreover, by making it react with the isocyanate compound of two or more functionality, the polyester of the hydroxyl-group terminal which is made to carry out the esterification reaction of the polyhydric alcohol more than aliphatic dicarboxylic acids, such as an adipic acid, divalence, or trivalence, and is obtained can be made into polyurethane, and is used for large intended use, such as an elastomer, coating, adhesives, a coating agent, and a form.

[0004] Furthermore, by making the polyester whose molecule terminal is a carboxyl group react with the isocyanate compound of two or more functionality, it can consider as the polyester polyamide which is excellent in thermal resistance, and is used for intended use, such as an elastomer.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally the conventional polyester which has a hydroxyl group or a carboxyl group at the molecule terminal has a bad adding-water-proof resolvability. For this reason, the product obtained from the polyester of these former has comparatively the problem are easy to produce that the front face is tinctured with tackiness ****, or a crack for a short period of time.

[0006] In order to raise the adding-water-proof resolvability of polyester, generally it is effective to make ester machine concentration of this polyester small. Although it is desirable to form polyester from the dicarboxylic acid with many the glycols with many carbon numbers and carbon numbers in order to make ester machine concentration in polyester small, a crystallization inclination is high, and generally serves as a hyperviscous liquid or a solid-state, and the polyester obtained has the problem that it is inferior to workability. Moreover, although the enhancement in a adding-water-proof resolvability accepts, if a crystallization inclination becomes large, for example, coating, adhesives, polyurethane, the polyamide elastomer, the polyester elastomer, etc. obtained from the polyester formed from the dicarboxylic acid with many the glycols with many carbon numbers and carbon numbers are left under the low-temperature ambient atmosphere like -20 degrees C, the low-temperature property represented by a flexibility, flexibility (flexibility), the low-temperature adhesive property, etc. will fall remarkably.

[0007] As a result of repeating a research that the polyester which is industrially excellent in a adding-water-proof resolvability using an available raw material, and does not have a crystallization inclination should be offered, this invention persons find out the polyester containing 2-methyl -1, 8-octanediol and/or 1, and 9-nonane diol, and have already done the patent application (refer to JP,63-182330,A).

[0008] However, even if it was in this polyester, when some crystallization inclination may have accepted in the temperature of the domain usually used and it considered as polyurethane or a polyamide elastomer, the room of an improvement was accepted in flexibility.

[0009] It is polyester which carries out a deer, and this invention excels [polyester] in a adding-water-proof resolvability, and does not have a crystallization inclination, and when you use it for intended use, such as coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, and a polyester elastomer, let it be a technical problem to offer the new polyester which gives the product which has the outstanding flexibility (flexibility) and the outstanding adding-water-proof resolvability, a low-temperature property, etc.

[0010]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned technical problem is a following formula (1) and/or the following following formula (2).

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₄-CH(CH₃)-CH₂-O- (1)

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₅-CH(CH₃)-CH₂-O- (2)

R among [formula The alkylene machine of carbon numbers 2-20, a cyclo alkylene machine, a propylene machine or -C₆H₄-X-C₆H₄- (X -- O --) S -- SO -- two -- a carbon number -- two -- eight -- alkylidene -- a machine -- or -- a carbon number -- one -- two -- an alkylene -- a machine -- expressing -- **** -- becoming -- a group -- choosing -- having -- at least -- one -- a sort -- the base -- being shown --] -- being shown -- having -- a repeat -- a unit -- a subject -- carrying out -- It is solved by offering the polyester characterized by number average molecular weight being 300-30000.

[0011] In this invention, more than 20 mol % means at least consisting of a repeat unit shown by the formula (1) and/or the formula (2) among the repeat units which constitute polyester, saying "let the repeat unit shown by the formula (1) and/or the formula (2) be a subject."

[0012] If there are few contents of the repeat unit expressed with the formula (1) and/or formula (2) in the repeat unit which constitutes polyester than 20 mol %, physical properties, such as dynamic properties, such as the flexibility (flexibility) of the polyester obtained, and a adding-water-proof resolvability, will fall. As for the content of the repeat unit expressed with the formula (1) and/or formula (2) in the repeat unit which constitutes polyester, it is more desirable that it is more than 50 mol %.

[0013] Here, in an above-mentioned formula (1) and/or an above-mentioned formula (2), as an alkylene machine of the carbon numbers 2-20 which R expresses, a methylene group, an ethylene, a propylene machine, a hexamethylene machine, a heptamethylene machine, an octamethylene machine, etc. are mentioned, a 1 and 4-cyclo hexylene machine etc. is mentioned and a phenylene group, a naphthylene machine, etc. are mentioned as a propylene machine as a cyclo alkylene machine, for example.

[0014] Moreover, as an alkylidene machine of the carbon numbers 2-8 which X expresses, an ethylidene machine, an isopropylidene machine, etc. are mentioned and a methylene group and an ethylene are mentioned as an alkylene machine of carbon numbers 1-2, for example.

[0015] The repeat unit shown by the formula (1) consists of a dicarboxylic-acid unit shown by the diol unit shown by the following formula (3), and the formula (4).

-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₄-CH(CH₃)-CH₂-O- (3)

-CO-R-CO- (4)

(The inside of a formula and R are as the aforementioned definition)

Moreover, the repeat unit shown by the formula (2) consists of a dicarboxylic-acid unit shown by the diol unit shown by the following formula (5), and the above-mentioned formula (4).

-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₅-CH(CH₃)-CH₂-O- (5)

[0016] Here, the diol unit expressed with a formula (3) is guided from 2, the 7-dimethyl -1, and 8-octanediol, and the diol unit expressed with a formula (5) is guided from 2, the 8-dimethyl -1, and 9-nonane diol. 2, the 7-dimethyl -1, and 8-octanoic diol -- for example, it mass-produces -- having -- an acquisition -- it can manufacture industrially by hydrogenating 2 [easy], the 2-methyl -1 guided from all [7-***** diene-1-], and the product which 8-octane ***** is made to react with formaldehyde, and is obtained moreover, 2, 8-***** -1, and 9-nonane diol -- for example, it mass-produces -- having -- an acquisition -- it can manufacture industrially by hydrogenating 1 guided from all [easy 2 and 7-***** diene-1-], and the product which 9-***** R is made to react with formaldehyde, and is obtained

[0017] The polyester offered by this invention can contain other polyol units other than 2, the 7-dimethyl -1, 8-octanediol unit and 2, the 8-dimethyl -1, and 9-nonane diol unit. As other starting polyol units, a low-molecular polyol unit is used suitably. For example, ethylene glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, A propylene glycol, 1, 3-propanediol, the 2-methyl -1, 3-propanediol, 1, 3-butylene glycol, 1, 4-butanediol, the 2-methyl -1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, the 2-methyl -1, 8-octanediol, Low-molecular diol units, such as the 1, 9-nonane diol, 1, 10-Decan diol, 2, and 2-diethyl -1, 3-propanediol, 1, 4-cyclohexane diol, and cyclohexane dimethanol, are mentioned. These low-molecular polyol units may be used independently, and may mix and use two or more sorts. Moreover, you may make the unit which consists of the low-molecular polyols of three or more functionality, such as a trimethylol propane, ***** roll ethane, a glycerol, 1 and 2, 6-hexane triol, 1 and 2, and 4-butane triol, contain.

[0018] As for the content of these low-molecular polyol unit, it is desirable to consider as less than [20 mol %] to the whole quantity of the polyol unit which constitutes polyester.

[0019] Moreover, as a dicarboxylic-acid unit shown by the formula (4), although aromatic dicarboxylic-acid units, such as alicycle group dicarboxylic-acid unit; phthalic acids, such as aliphatic dicarboxylic-acid unit; cyclohexane dicarboxylic acids, such as a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, and a naphthalene dicarboxylic acid, are mentioned, an aliphatic dicarboxylic-acid unit is desirable especially. These polycarboxylic-acid units are drawn from a corresponding polycarboxylic acid or its ester derivative.

[0020] These polycarboxylic-acid units are suitably chosen according to the intended use of the polyester obtained, and are used. For example, in order to obtain the polyester which gives polyurethane excellent in flexibility (flexibility), the adding-water-proof resolvability, and the low-temperature property, use of an adipic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid is desirable also of an aliphatic dicarboxylic-acid unit. These polycarboxylic-acid units may be used independently, and may mix and use two or more sorts. Moreover, you may make the polycarboxylic-acid unit of three or more functionality contain.

[0021] The polyester offered by this invention needs to have the number average molecular weight of 300-30000. Number average molecular weight becomes poor [the parvus, and a low-temperature property or flexibility] from 300, and on the other hand, if number average molecular weight is larger than 30000, dynamic properties, such as an intensity and flexibility, will become poor. As for the number average molecular weight of polyester, it is more desirable that it is within the limits of

700-20000.

[0022] The polyester of this invention needs to have the hydroxyl group at the molecular terminal, when used for intended use, such as a manufacture of polyurethane. Moreover, when used for intended use, such as a manufacture of a polyamide elastomer, it is required for the molecule terminal to have the carboxyl group. The terminal structure of polyester can be suitably adjusted by changing the preparation mole ratio of the polyol component used as a raw material, and a polycarboxylic-acid component.

[0023] In addition, although the numbers which become the optimum by intended use differ, if the number of the hydroxyl group which exists in polyester, or carboxyl groups generally has a hydroxyl group or a carboxyl group within the limits of 2-3 pieces also in two or more per molecule, polyester's is usable for most much intended use, and has versatility.

[0024] There is no limit especially in the manufacture technique of the polyester of this invention, and the well-known polyester polycondensation technique can be applied. For example, 2, the 7-dimethyl -1, 8-octanediol or 2, the 8-dimethyl -1, 9-nonane diol, Or the mixture of 2, the 7-dimethyl -1, 8-octanediol, and 2, the 8-dimethyl -1 and 9-nonane diol, Or the low-molecular diol mixture containing 2, the 7-dimethyl -1, 8-octanediol and/or 2, the 8-dimethyl -1, and 9-nonane diol, a carboxylic-acid component, and its ester derivative are prepared at a predetermined rate. The polyester of the molecular weight considered as a request can be manufactured by performing esterification or transesterification and carrying out the polycondensation reaction of the resultant obtained further under an elevated temperature and a vacuum under presence of a polycondensation catalyst. In addition, a thing wide range as a polycondensation catalyst used at the time of a polyester manufacture can be used. As such a polycondensation catalyst, the combination with acetate, such as tin compounds, such as titanium compounds, such as tetramethoxy titanium, tetrapod ethoxy titanium, tetrapod-n-propoxytitanium, tetraisopropoxy titanium, and tetrabutoxytitanium, a di-n-butyl tin oxide, di-n-butyl ***** laurate, and a dibutyltin diacetate, magnesium, calcium, and zinc, an antimony oxide, or the above-mentioned titanium compound etc. is mentioned, for example. As for these polycondensation catalysts, it is desirable to use in 5-500 ppm to all the generated polyester.

[0025] While the polyester obtained by this invention was excellent in the adding-water-proof resolvability, when it does not have a crystallization inclination but it is used for coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, a polyester having a low-temperature property, etc. Moreover, the polyester of this invention is applicable also to other various intended use.

[0026]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to such an example. In addition, in the following examples and examples of a comparison, the number average molecular weight of polyester was calculated by calculation based on the hydroxyl value and the acid number of polyester.

[0027] Example 12, 7-dimethyl -1, and 8-octanediol 480g and 292g of adipic acids were taught to the reactor, and the esterification reaction was performed, distilling off the water heated and generated at 200 degrees C in the nitrogen ambient atmosphere under an ordinary pressure out of a system. The reaction was continued, having added tetrapod isopropyl ***** 20mg and decompressing to 150 - 100mmHg with a vacuum pump, when **** of the generated water decreased. When the acid number was set to 1.0KOHmg/g, the degree of vacuum was further raised gradually with the vacuum pump, and the reaction was completed. Consequently, the polyester (this is called polyester A for short below) which has a hydroxyl group in both ends of hydroxyl value 56.1KOHmg/g, acid-number 0.20KOHmg/g, and the number average molecular weight 2000 was obtained.

[0028] Except having used the diol component and dicarboxylic-acid component which are shown in one to examples 2-5 and example of comparison 3 table 1, the esterification reaction and the polycondensation reaction were performed like the example 1, and the polyester (the polyester obtained in the polyester obtained in the examples 2-5 in polyester B-E and the examples 1-3 of a comparison, respectively is hereafter called polyester F-H for short, respectively) which has a hydroxyl group in both ends was obtained. The physical properties of polyester B-H are shown in Table 1. Among polyester A-H, polyester A-E was liquefied at 20 degrees C, and polyester F-H had the shape of the shape of a wax, and a solid-state at 20 degrees C.

[0029]

[Table 1]

表 1

	ポリエ ステル	ジオール成分(モル%)				ジカルボン 酸成分	水酸基価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	数平均 分子量
		DMOD	DMND	MOD	N D				
実施例 1	A	100	0	0	0	AD	56.1	0.20	2000
実施例 2	B	85	15	0	0	AD	55.6	0.30	2000
実施例 3	C	20	80	0	0	AD	56.3	0.22	2000
実施例 4	D	0	100	0	0	AD	56.0	0.18	2000
実施例 5	E	25	65	0	10	AZ	57.0	0.25	2000
比較例 1	F	0	0	50	50	AD	54.8	0.19	2000
比較例 2	G	0	0	35	65	AD	56.1	0.25	2000
比較例 3	H	0	0	10	90	AD	57.2	0.13	2000

[0030] In addition, in Table 1, the following cable address shows a diol component and a dicarboxylic acid, respectively.
 DMOD: 2, the 7-dimethyl -1, 8-octanediol DMND: 2, the 8-dimethyl -1, 9-nonane diol MOD : The 2-methyl -1, 8-octanediol ND : 1, 9-nonane diol AD : Adipic acid AZ : Azelaic acid [0031] Example 6 adipic-acidsg [337] and 2, 7-dimethyl -1, 8-octanediolg [296] and 2, 8-dimethyl -1, and 9-nonane diol 57g was taught to the reactor, and the esterification reaction was performed, distilling off the water heated and generated at 200-210 degrees C in the nitrogen ambient atmosphere under an ordinary pressure out of a system. The reaction was driven in, having added tetrapod isopropyl ***** 25mg and decompressing gradually with a vacuum pump, when **** of the generated water decreased, and the reaction was completed in the place whose terminal hydroxyl group was lost mostly. Consequently, the polyester (this is called polyester I for short below) which has a carboxyl group in the both ends of hydroxyl value 0.15KOHmg/g, acid-number 56.5KOHmg/g, and the number average molecular weight 1986 was obtained.

[0032] Except having used the diol component and dicarboxylic acid which are shown in examples 7-8 and example of comparison 4 table 2, the esterification reaction and the polycondensation reaction were performed like the example 6, and the polyester (the polyester obtained in polyester J and K and the example 4 of a comparison in the polyester obtained in the examples 7 and 8, respectively is hereafter called polyester L for short) which has a carboxyl group in both ends was obtained. The physical properties of polyester J-L are shown in Table 2. Among polyester I-L, polyester I-K was liquefied at 20 degrees C, and polyester L was a solid-state-like at 20 degrees C.

[0033]

[Table 2]

表 2

参考例	ポリエ ステル	ポ リ ウ レ タ ン の 物 性				
		M ₄₀₀ (kgf/cm ²)	破断伸度 (%)	破断強度 (kgf/cm ²)	耐加水分解性 (%)	低温特性 (℃)
1	A	199	563	630	74	-40
2	B	198	580	628	74	-40
3	C	193	585	603	77	-41
4	D	193	590	605	77	-41
5	E	197	595	655	81	-44
6	F	372	513	659	71	-42
7	G	397	500	693	74	-41
8	H	385	509	687	75	-36

[0034] In addition, the cable address in Table 2 means the same compound as the cable address in Table 1.

[0035] Polyurethane was manufactured by the following technique using the polyester A-H obtained in one to example of reference 8 examples 1-5, and the examples 1-3 of a comparison, that is, 0.15 mols (37.5g) of 0.1 mols [of 0.05 mols / of each of polyester A-H (100g), 1, and 4-butanediol] (9g), 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate were made to react to the bottom of the nitrogen ambient atmosphere at 80 degrees C in a dimethylformamide (DMF) for 5 to 8 hours, and DMF solution (30% of nonvolatile matters) of polyurethane was obtained. Thus, DMF solution of the obtained polyurethane was cast on the glass plate.

it dried and the dry-type film with a thickness of 100 micrometers was obtained. evaluation of a adding-water-proof [a dynamic performance [the stress (400% modulus (M400) breaking strength to 400% of asymmetry and the degree of breaking extension] and] resolvability was performed by the following technique using this film The result is shown in the following table 3.

[0036] O Evaluation JIS of a dynamic performance It evaluated according to the technique specified to K7311. That is, the film of polyurethane with a thickness of 100 micrometers was formed and the dumbbell specimen was produced from this film. M400, breaking strength, and the degree of breaking extension were measured by part for 50cm/ of speed of testings using the Instron universal testing machine (product made from Instron) using the obtained test piece.

[0037] O The film of polyurethane with an evaluation thickness [of a adding-water-proof resolvability] of 100 micrometers was formed, this film was left for seven days in 100-degree C hot water, the breaking strength of the film in it order was measured in a part for 50cm/ of speed of testings, and it asked for the retention (%) of breaking strength according to the following formula, and considered as the index of a adding-water-proof resolvability.

[0038]

[Equation 1]

$$\text{破断強度の保持率 (\%)} = \frac{\text{熱水中に 7 日間放置後の破断強度}}{\text{熱水中に 7 日間放置前の破断強度}} \times 100$$

[0039] O The piece with a low-temperature property of about 10mg of a polyurethane film was formed, and the temperature up of this film was carried out using differential-scanning-calorimetry (DSC) equipment at 10 degree-C [-150 degrees C to] a rate for /, and it asked for the glass transition temperature (**), and considered as the index of a low-temperature property.

[0040]

[Table 3]

表 3

	ポリエステル	ジオール成分 (モル%)				モノマー成分 (モル%)			
		DMOD	DMND	MOD	N D	酸成分	(KOHmg/g)	(KOHmg/g)	分子量
実施例 6	I	85	15	0	0	AD	0.15	56.5	2000
実施例 7	J	20	80	0	0	AD	0.10	55.8	2000
実施例 8	K	35	65	0	0	AZ	0.05	56.7	2000
比較例 4	L	0	0	5	95	AD	0.14	57.0	2000

[0041] It is clear that it is different as the physical properties of the polyurethane obtained are degrees, when the case (examples 1-5 of reference) where the polyester A-E containing the repeat unit expressed with a formula (1) and/or a formula (2) from the result of Table 3 is used is compared with the case (examples 6-8 of reference) where the polyester F-H which does not include the repeat unit expressed with a formula (1) or a formula (2) is used.

[0042] that is, the value of the stress (M400) to 400% of asymmetry is smaller than the polyurethane obtained in the examples 6-8 of reference, and is larger than the polyurethane from which the value of the degree of breaking extension is also acquired in the examples 6-8 of reference, and the polyurethane obtained in the examples 1-5 of reference is excellent in flexibility Furthermore, the mechanical strength, the adding-water-proof resolvability, the low-temperature property, etc. are equivalent to the polyester containing the 2-methyl -1, 8-octanediol, or 1 and 9-nonane diol, and it is equal.

[0043] The polyamide elastomer was manufactured by the following technique using the polyester (I-L) which was obtained in nine to example of reference 12 examples 6-8, and the example 4 of a comparison and which has a carboxyl group in both ends. that is, added the 1-methyl-2-phospholene-1-oxide as a catalyst, 0.35 mols (87.5g) of 0.1 mols [of each of polyester I-L] (200g), 0.25 mols [of azelaic acids] (47g), 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate were made to react during a sulfo run and to the bottom of the nitrogen ambient atmosphere at 180 degrees C for 7 to 10 hours, and the sulfo run solution (30% of nonvolatile matters) of a polyamide elastomer Thus, the sulfo run solution of the obtained polyamide elastomer was cast on the glass plate, it dried and 0.2mm in thickness and the 100-micrometer dry-type film were obtained. Evaluation of low-temperature flexibility and a adding-water-proof resolvability was performed by the following technique using this film. The result is shown in the following table 4.

[0044] O Low-temperature flexibility (low temperature flexibility)

The piece with a thickness of 0.2mm of a polyamide elastomer film was formed, and the bottom of a 110Hz condition was asked for the glass transition temperature (**) for this film using dynamic-viscoelasticity measurement (Vibron) equipment.

Furthermore, the following criteria estimated the flexibility in -20 degrees C of the Plastic solid obtained by applying the sulfo run solution of a polyamide elastomer on an artificial leather base, and drying. That is, when getting damaged so that the flexibility "O" was visible at the time of the longest when changeless [by 100,000 times or more of the number of times of incurvation] at the time of 3cm and the shortest at 1cm stroke width, and the flexibility "****" and the base were visible by the incurvation test condition of 8600 number of times/hour of incurvation, when a blemish was attached a little, it considered as the flexibility "x." A result is shown in Table 4. It is low in a glass transition temperature, and the good polyamide elastomer of a flexibility in low temperature does not have a crystallization inclination, but is excellent in low-temperature flexibility (low

temperature flexibility).

[0045] O the logarithm which formed film of a polyamide elastomer with an evaluation thickness [of a adding-water-proof resolvability] of 100 micrometers, left this film for seven days in 100-degree C hot water, melted the film in DMF solvent before and behind it, and was measured at 30 degrees C -- it asked for the retention (%) of viscosity according to the following formula, and considered as the index of a adding-water-proof resolvability The result is shown in the following table 4.

[0046]

[Equation 2]

$$\text{対数粘度の保持率 (\%)} = \frac{\text{熱水中に7日間放置後の対数粘度}}{\text{熱水中に7日間放置前の対数粘度}} \times 100$$

[0047]

[Table 4]

表 4

参考例	ポリエ ステル	ポリアミドエラストマーの物性		
		ガラス転移温度 (℃)	耐屈曲性評価	耐加水分解性 (%)
9	I	-50	○	75
10	J	-52	○	77
11	K	-62	○	90
12	L	-30	△	74

[0048] It is clear that it is different as the physical properties of the polyamide elastomer obtained are degrees, when the case (examples 9-11 of reference) where the polyester I-K containing the repeat unit expressed with a formula (1) and/or a formula (2) from the result of Table 4 is used is compared with the case (example 12 of reference) where polyester L which does not include the repeat unit expressed with a formula (1) or a formula (2) is used.

[0049] That is, the polyamide elastomer obtained in the examples 9-11 of reference has a low glass transition temperature, excels [glass transition temperature] the polyamide elastomer obtained in the example 12 of reference in the flexibility, and is excellent in low-temperature flexibility. Furthermore, the adding-water-proof resolvability is also equivalent to the polyester containing the 2-methyl -1, 8-octanediol, or 1 and 9-nonane diol, and it is equal.

[0050]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is polyester which is excellent in a adding-water-proof resolvability, and does not have a crystallization inclination, and when it is used for intended use, such as coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, and a polyester elastomer, the new polyester which gives the product which has the outstanding flexibility (flexibility) and the outstanding adding-water-proof resolvability, a low-temperature property, etc. is offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A following formula (1) and/or the following following formula (2)

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₄-CH(CH₃)-CH₂-O- (1)

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₅-CH(CH₃)-CH₂-O- (2)

R among [formula The alkylene machine of carbon numbers 2-20, a cyclo alkylene machine, a propine machine or -C₆H₄-X-C₆H₄-(X -- O --) S -- SO -- two -- a carbon number -- two -- -- eight -- alkylidene -- a machine -- or -- a carbon number -- one -- -- two -- an alkylene -- a machine -- expressing -- **** -- becoming -- a group -- choosing -- having -- at least -- one -- a sort -- the base -- being shown --] -- being shown -- having -- a repeat -- a unit -- a subject -- ** -- carrying out -- number average molecular weight -- 300 -- -- 30000 -- it is -- things -- the characteristic feature -- **

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272731

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.CL⁶

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

C O 8 G 63/16

NMD

C O 8 G 63/18

NMD

調査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-110085

(22)出願日 平成8年(1996)4月5日

(71)出題人 000001085

株式会社クラレ

圖山縣台教市酒津1621番地

(72) 發明者 齋藤 秀和

茨城県鹿嶋郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

(72)發明者 大西 幸志

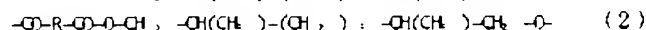
茨城県鹿嶋郡神栖町東和田36番地 株式会社
クラレ内

(54)【発明の名称】 ポリエステル

(57)【要約】

* (2)

【解決手段】 下記の式（１）および／または下記の式＊



【式中、Rは炭素数2～20のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基 あるいは-C₆H₄、-X-C₆H₄、-X(XはO、S、SO₂、炭素数2～8のアルキリデン基または炭素数1～2のアルキレン基を表わす) からの群より選ばれた少なくとも1種の基を示す】で示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が3000～30000であることを特徴とするオリエステル。

【効果】 耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性（可撓性）、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える新規なポリエステルが提供される。

(2)

特開平9-272731

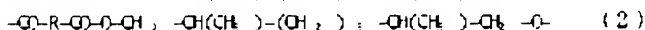
1

2

【特許請求の範囲】

*(2)

【請求項1】 下記の式(1)および、または下記の式*



【式中、Rは炭素数2～20のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基、あるいは-C₆H₄-、-X-C₆H₄-、H₂- (XはO、S、SO₂、炭素数2～8のアルキリデン基または炭素数1～2のアルキレン基を表す) からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す】で示される繰返し単位を主体とし、数平均分子量が3000～30000であることを特徴とするポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリエステル。より詳しくは、塗料、接着剤、ポリウレタンおよび

の用途に適したポリエステルに関する。

【0002】

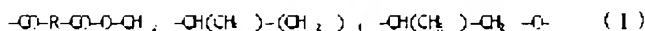
【従来の技術】従来より塗料、接着剤、ポリウレタン等の分野において分子末端が水酸基であるポリエステルが使用されている。かかるポリエステルとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールと多塩基酸またはその無水物あるいはそのエステル誘導体から得られるポリエステルが知られている。これらのポリエステルの中でも、多塩基酸として無水フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸をアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸と併用し、2価あるいは3価以上の多価アルコールとエステル化反応させて得られる水酸基末端のポリエステルは塗料や接着剤等の分野で広く用いられている。

【0003】また、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸と2価あるいは3価以上の多価アルコールとをエステル化反応させて得られる水酸基末端のポリエステルは、2官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることによりポリウレタンとすることかでき、エラストマー、塗料、接着剤、コーティング剤、フォーム等の広い用途に用いられる。

【0004】さらに、分子末端がカルボキシル基であるポリエステルも2官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることにより、耐熱性に優れたポリエステルポリアミドとすることかでき、エラストマー等の用途に使用されている。

【0005】

※



【式中、Rは炭素数2～20のアルキレン基、シクロア

※【発明が解決しようとする課題】分子末端に水酸基あるいはカルボキシル基を有する従来のポリエステルは、一般に耐加水分解性が悪い。このため、これら従来のポリエステルから得られる製品は、比較的短期間にその表面が粘着性を帯びたり、または亀裂を生じたりしやすいという問題がある。

【0006】ポリエステルの耐加水分解性を向上させるためには、該ポリエステルのエステル基濃度を小さくすることが一般に効果的である。ポリエステル中のエステル基濃度を小さくするためには炭素数の多いグリコールと炭素数の多いジカルボン酸からポリエステルを形成することが好ましいが、得られるポリエステルは結晶化傾

性に劣るという問題がある。また、炭素数の多いグリコールと炭素数の多いジカルボン酸から形成されるポリエステルから得られる塗料、接着剤、ポリウレタン、およびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等は耐加水分解性の向上は認められるが、結晶化傾向が大きくなり、例えば-20℃のような低温雰囲気下に放置すると耐屈曲性、柔軟性(可撓性)、低温接着性等に代表される低温特性が著しく低下する。

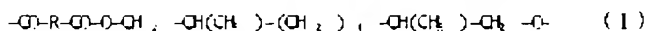
【0007】本発明者らは、工業的に入手可能な原料を用いて耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルを提供すべく研究を重ねた結果、2-メチル-1,8-オクタジオールおよび、または1,9-ノナンジオールを含有するポリエステルを見出し、すでに特許出願している(特開昭63-182330号公報参照)。

【0008】しかしながら、このポリエステルにあっても、通常使用される範囲の温度において若干の結晶化傾向が認められることかあり、ポリウレタンやポリアミドエラストマーとしたときに柔軟性において改善の余地が認められた。

【0009】しかして本発明は、耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える新規なポリエステルを提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題は、下記の式(1)および、または下記の式(2)



ルキレン基、アリレン基、あるいは-C₆H₄-、-X-C₆H₄-

(3)

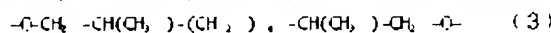
特開平9-272731

3

、H、—(XはO、S、Si)、炭素数2～8のアルキリ
リテン基または炭素数1～2のアルキレン基を表わす)
からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す]で
示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が300
0～300000であることを特徴とするポリエステルを
提供することによって解決される。

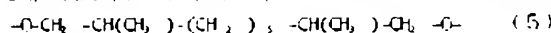
【0011】本発明において、「式(1)および/または
式(2)で示される繰り返し単位を主体とする」とは、
ポリエステルを構成する繰り返し単位のうち少なく
とも20モル%以上が式(1)および/または式(2)
で示される繰り返し単位からなることを意味する。

【0012】ポリエステルを構成する繰り返し単位にお
ける式(1)および/または式(2)で表される繰り
返し単位の含有量が20モル%より少ないと、得られる
ポリエステルの柔軟性(可塑性)等の力学的特性および
耐加水分解性等の物性が低下する。ポリエステルの構成
する繰り返し単位における式(1)および/または式(3)



(式中、Rは前記定義のとおりである)

また、式(2)で示される繰り返し単位は、下記の式 ※



【0016】ここで、式(3)で表されるシオール単位
は2、7-ジメチル-1、8-オクタジエノールから誘
導され、式(5)で表されるシオール単位は2、8-シ
メチル-1、9-ノナンジオールから誘導される。2、
7-ジメチル-1、8-オクタジエノールは、例えば、
大量生産され入手容易な2、7-オクタジエン-1-オ
ールから誘導される2-メチル-1、8-オクタジエ
ノールをホルムアルデヒドと反応させて得られる生成物を
水素添加することにより工業的に製造することかでき
る。また、2、8-シメチル-1、9-ノナンジオール
は、例えば、大量生産され入手容易な2、7-オクタ
ジエン-1-オールから誘導される1、9-ノナンジエ
ノールをホルムアルデヒドと反応させて得られる生成物を
水素添加することにより工業的に製造することかでき
る。

【0017】本発明により提供されるポリエステルは、
2、7-ジメチル-1、8-オクタジエノール単位およ
び2、8-シメチル-1、9-ノナンジオール単位以外
の他のポリオール単位を含有することができ、かかる
他のポリオール単位としては低分子ポリオール単位が好
適に用いられ、例えば、エチレングリコール、ジエチ
レングリコール、トリエチレングリコール、プロピレ
ングリコール、1、3-プロパンジオール、2-メチル-
1、3-プロパンジオール、1、3-ブチレングリコー
ル、1、4-ブタンジオール、2-メチル-1、4-ブ
タンジオール、1、5-ペンタンジオール、3-メチル-
1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、
2-メチル-1、8-オクタジエノール、1、9-ノ
ナンジオール、1、10-デカンジオール、2、2-

4

* (2) で表される繰り返し単位の含有量は50モル%以
上であることがより好ましい。

【0013】ここで、上記の式(1)および/または式
(2)において、Rが表す炭素数2～20のアルキレン
基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピ
レン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタ
メチレン基などが挙げられ、シクロアルキレン基として
は、例えば、1、4-シクロヘキシレン基などが挙げら
れ、アリレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフ
チレン基などが挙げられる。

【0014】また、Xが表す炭素数2～8のアルキリ
テン基としては、例えば、エチリテン基、イソプロピリ
テン基などが挙げられ、炭素数1～2のアルキレン基とし
てはメチレン基、エチレン基が挙げられる。

【0015】式(1)で示される繰り返し単位は、下記
の式(3)で示されるシオール単位と式(4)で示され
るジカルボン酸単位から構成される。

20※ (5) で示されるシオール単位と上記の式(4)で示さ
れるジカルボン酸単位から構成される。

シエチル-1、3-プロパンシオール、1、4-シクロ
ヘキサンシオール、シクロヘキサジメチロール等の低
分子シオール単位が挙げられる。これらの低分子ポリオ
ール単位は単独で使用してもよいし、2種以上を混合し
て使用してもよい。また、トリメチロールプロパン、ト
リメチロールエタン、グリセリン、1、2、6-ヘキサ
ントリオール、1、2、4-マタントリオールなどの3
官能性以上の低分子ポリオールからなる単位を含有させ
てもよい。

【0018】これら低分子ポリオール単位の含有量は、
ポリエステルの構成するポリオール単位の全量に対して
20モル%未満とすることが望ましい。

【0019】また、式(4)で示されるジカルボン酸単
位としては、ケルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、ス
ベリン酸、アセライン酸、セハシン酸等の脂肪族ジカル
ボン酸単位；シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジ
カルボン酸単位；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル
酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸単
位が挙げられるが、中でも脂肪族ジカルボン酸単位が好
ましい。これらのジカルボン酸単位は対応するポリカル
ボン酸またはそのエステル誘導体より導かれる。

【0020】これらのジカルボン酸単位は、得られる
ポリエステルの用途に応じて適宜選択されて用いられ
る。例えば、柔軟性(可塑性)、耐加水分解性、低温特
性に優れたオリウレタンを与えるオリエステルを得るた
めには、脂肪族ジカルボン酸単位の中でもアジピン酸、
アセライン酸、セハシン酸の使用が好ましい。これらの
ジカルボン酸単位は単独で使用してもよいし、2種以

(4)

特開平9-272731

5

上を混合して使用してもよい。また、3官能性以上のポリカルボン酸単位を含有させてもよい。

【0021】本発明によって提供されるポリエステルは300～30000の数平均分子量を有することが必要である。数平均分子量が300よりも小さいと、低温特性や柔軟性が不良となり、一方、数平均分子量が3000よりも大きいと強度や柔軟性等の力学的特性が不良となる。ポリエステルの数平均分子量は700～20000の範囲にあることがより好ましい。

【0022】本発明のポリエステルは、例えば、ポリウレタン等の製造等の用途に使用される場合には、分子末端に水酸基を有していることが必要である。また、ポリアミドエラストマー等の製造等の用途に使用される場合には分子末端にカルボキシル基を有していることが必要である。ポリエステルの末端構造は、原料となるポリオール

【0023】なお、ポリエステル中に存在する水酸基あるいはカルボキシル基の数は用途により最適となる数か異なるが、水酸基あるいはカルボキシル基が一般に1分子あたり2個以上、中でも2～3個の範囲内にあれば、ポリエステルは最も多くの用途に使用可能であり汎用性を有する。

【0024】本発明のポリエステルの製造方法には特に制限がなく、公知のポリエステル重縮合方法が適用できる。例えば、2,7-シメチル-1,8-オクタンジオール、または2,8-シメチル-1,9-ノナンジオール、あるいは2,7-シメチル-1,8-オクタンジオールと2,8-シメチル-1,9-ノナンジオールの混合物、または2,7-シメチル-1,8-オクタンジオールおよび、または2,8-シメチル-1,9-ノナンジオールを含有する低分子ジオール混合物とカルボン酸成分またはそのエステル誘導体とを所定の割合で仕込み、エステル化またはエステル交換反応を行い、得られる反応生成物を重縮合触媒の存在下に高温・真空中でさらに重縮合反応させることにより所望とする分子量のポリエステルを製造することかできる。なお、ポリエステル製造時に使用される重縮合触媒としては広範囲のものを用いることができる。かかる重縮合触媒としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のチタン化合物、シ- n -ブチルスズオキサイド、シ- n -ブチルスズラウレート、ジブチルスズアセテート等のスズ化合物、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と酸化アンチモ

6

ンまたは上記チタン化合物との組み合わせなどが挙げられる。これらの重縮合触媒は生成した全ポリエステルに対し5～500ppmの範囲で用いるのが好ましい。

【0025】本発明により得られるポリエステルは、耐加水分解性に優れるとともに、結晶化傾向を有しておらず、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等に使用した場合、優れた柔軟性（可塑性）、耐加水分解性及び低温特性等を有する製品を与える。また、本発明によって得られるポリエステルは、その他の種々の用途にも適用できる新規な高性能素材である。

【0026】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例と比較例においてポリエステルの数平均分子量は、ポリエステルの水酸基価および酸価

【0027】実施例1

2,7-シメチル-1,8-オクタンジオール480gおよびアジピン酸292gを反応器に仕込み、常圧下に窒素雰囲気中で200℃に加熱し、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点で、テトライソプロピルチタネ-120mgを追加し、真空ポンプで150～100mmHgに減圧しながら反応を続けた。酸価が1.0KOHmg/gになった時点でさらに真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。その結果、水酸基価56.1KOHmg/g、酸価0.20KOHmg/gおよび数平均分子量2000の、両末端に水酸基を有するポリエステル（以下これをポリエステルAと略称する）を得た。

【0028】実施例2～5 比較例1～3

表1に示すジオール成分およびジカルボン酸成分を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエステル化反応および重縮合反応を行って、両末端に水酸基を有するポリエステル（以下、実施例2～5で得られたポリエステルをそれぞれポリエステルB～E、比較例1～3で得られたポリエステルをそれぞれポリエステルF～Hと略称する）を得た。ポリエステルB～Hの物性を表1に示す。ポリエステルA～Hの中で、ポリエステルA～Eは20℃で液状であり、ポリエステルF～Hは20℃でワックス状もしくは固体状であった。

【0029】

【表1】

(5)

特開平 9-272731

7

8

表 1

	ポリエ ステル	ジオール成分(モル%)				水酸基価 酸成分 (EOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	数平均 分子量	
		DMOD	DMND	MOD	ND				
実施例 1	A	100	0	0	0	AD	56.1	0.20	2000
実施例 2	B	85	15	0	0	AD	55.6	0.30	2000
実施例 3	C	20	80	0	0	AD	56.3	0.22	2000
実施例 4	D	0	100	0	0	AD	56.0	0.18	2000
実施例 5	E	25	65	0	10	AZ	57.0	0.25	2000
比較例 1	F	0	0	50	50	AD	54.8	0.19	2000
比較例 2	G	0	0	35	65	AD	56.1	0.25	2000
比較例 3	H	0	0	10	90	AD	57.2	0.13	2000

【0030】なお、表1においてジオール成分およびジカルボン酸はそれぞれ次の略号により示す。

DMOD: 2, 7-ジメチル-1, 8-オクタジオール

DMND: 2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール

MOD: 2-メチル-1, 8-オクタジオール

ND: 1, 9-ノナンジオール

AD: アジピン酸

AZ: アゼライン酸

【0031】実施例6

アジピン酸337g、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタジオール296gおよび2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール57gを反応器に仕込み、常圧下に窒素雰囲気中で200〜210℃に加熱し、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留去が少なくなった時点で、テトライソプロピルチ

タネート25mgを添加し、真空ポンプで徐々に減圧し

ながら反応を進め、末端水酸基がほぼなくなったとき

ところで反応を完結した。その結果、水酸基価0.15 KOHmg/g、酸価56.5 KOHmg/g及び数平均分子量1986の、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル（以下これをポリエステルIと略称する）を得た。

【0032】実施例7〜8 比較例4

表2に示すジオール成分およびジカルボン酸を用いたこと以外は実施例6と同様にしてエステル化反応および重合反応を行って、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル（以下、実施例7および8で得られたポリエステルをそれぞれポリエステルJおよびK、比較例4で得られたポリエステルのうち、比較例4で得られたポリエステルをポリエステルLと略称する）を得た。ポリエステルJ〜Lの物性を表2に示す。ポリエステルI〜Lの中で、ポリエステルI〜Kは20℃で液状であり、ポリエステルLは20℃で固体状であった。

【0033】

【表2】

表 2

参考例	ポリエ ステル	ポリウレタンの物性				
		M ₄₀₀ (kgf/cm ²)	破断伸び (%)	破断強度 (kgf/cm ²)	耐加水分解性 (%)	低温特性 (℃)
1	A	199	563	630	74	-40
2	B	198	580	628	74	-40
3	C	193	585	603	77	-41
4	D	193	590	605	77	-41
5	E	197	595	655	81	-44
6	F	372	513	659	71	-42
7	G	397	500	693	74	-41
8	H	385	509	687	75	-36

【0034】なお、表2中の略号は表1中の略号と同じ化合物を意味している。

【0035】参考例1〜8

実施例1〜5および比較例1〜3で得られたポリエステ

ルA〜Hを用いて下記の方法でポリウレタンを製造した。すなわち、ポリエステルA〜Hの各々0.05モル（100g）、1, 4-ブタンジオール0.1モル（9g）および4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネー

(6)

特開平9-272731

9

10

ト0.15モル(37.5g)をジメチルホルムアミド(DMF)中で窒素雰囲気下に80℃で5~8時間反応させ、ポリウレタンのDMF溶液(不揮発分30%)を得た。この様にして得られたポリウレタンのDMF溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さ100μmの乾式フィルムを得た。このフィルムを用いて以下の方法により力学的性能[400%の歪みに対する応力(400%モジュラス: M_{400})、破断強度および破断伸び]、耐加水分解性の評価を行った。その結果を下記の表3に示す。

【0036】⑥力学的性能の評価

JIS K7311に規定された方法に従って評価した。すなわち、厚さ100μmのポリウレタンのフィルム

$$\text{破断強度の保持率(\%)} = \frac{\text{熱水中に7日間放置後の破断強度}}{\text{熱水中に7日間放置前の破断強度}} \times 100$$

【0037】⑦低湿特性

を形成し、このフィルムからタンバール状試験片を作製した。得られた試験片を用い、インストロン万能試験機(インストロン社製)を使用して引張速度50cm/分にて M_{400} 、破断強度および破断伸びを測定した。

【0037】⑧耐加水分解性の評価

厚さ100μmのポリウレタンのフィルムを形成し、このフィルムを100℃の熱水中に7日間放置してその前後でのフィルムの破断強度を引張速度50cm/分にて測定し、下記の式に従って破断強度の保持率(%)を求め、耐加水分解性の指標とした。

【0038】

【数1】

※(℃)を求め、低湿特性の指標とした。

フィルムを示差走査熱量測定(DSC)装置を用い、-150℃から10℃/分の割合で昇温し、ガラス転移温度を

表3

	ポリエ ステル	ジオール成分(%)				ジハード 酸成分	水酸基価 (KOH/g)	酸価 (KOH/g)	数平均 分子量
		DMOD	DMND	MOD	N D				
実施例6	I	85	15	0	0	AD	0.15	56.5	2000
実施例7	J	20	80	0	0	AD	0.10	55.8	2000
実施例8	K	35	65	0	0	AZ	0.05	56.7	2000
比較例4	L	0	0	5	95	AD	0.14	57.0	2000

【0041】表3の結果から、式(1)およびまたは式(2)で表される繰り返し単位を含有するポリエステルA~Eを使用した場合(参考例1~5)と、式(1)または式(2)で表される繰り返し単位を含まないポリエステルF~Hを使用した場合(参考例6~8)とを比較すると、得られるポリウレタンの物性が次のとおり相違することが明らかである。

【0042】すなわち、参考例1~5で得られるポリウレタンは、400%の歪みに対する応力(M_{400})の値が参考例6~8で得られるポリウレタンよりも小さく、破断伸びの値も参考例6~8で得られるポリウレタンよりも大きくなっており、柔軟性に優れている。さらに、機械的強度、耐加水分解性、低湿特性等も2-メチル-1,8-オクタジオールや1,9-ノナンジオールを含有するポリエステルと同等であり、遜色がない。

【0043】参考例9~12

実施例6~8および比較例4で得られた、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル(I~L)を用いて下記の方法でポリアミドエラストマーを製造した。すなわち、ポリエステルI~Lの各々0.1モル(200g)、アセライン酸0.25モル(47g)および4,

4-シフェニルメタンジイソシアネート0.35モル(87.5g)をスルホラン中、窒素雰囲気下に、触媒として1-メチル-2-ホスホレン-1-オキソドを添加して、180℃で7~10時間反応させ、ポリアミドエラストマーのスルホラン溶液(不揮発分30%)を得た。この様にして得られたポリアミドエラストマーのスルホラン溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さ0.2mmおよび100μmの乾式フィルムを得た。このフィルムを用いて以下の方法により低湿柔軟性と耐加水分解性の評価を行った。その結果を下記の表4に示す。

【0044】①低湿柔軟性(低湿可塑性)

厚さ0.2mmのポリアミドエラストマーフィルム片を形成し、このフィルムを動的粘弾性測定(バイブロン)装置を用い、110Hzの条件下にガラス転移温度(℃)を求めた。さらに、ポリアミドエラストマーのスルホラン溶液を人工皮革基材の上に塗布、乾燥して得られた成形体の-20℃における耐屈曲性を次の基準によって評価した。すなわち、最長時3cmと最短時1cmのストローク幅で屈曲回数8600回/時間の屈曲試験条件下、10万回以上の屈曲回数で変化がない時は耐屈曲性「○」、少々傷が付く時は耐屈曲性「△」、基材が

(7)

特開平9-272731

11

12

見える程傷付くときは耐屈曲性「△」とした。結果を表4に示す。ガラス転移温度が低く、低温における耐屈曲性の良好なポリアミドエラストマーは、結晶化傾向を有さず低温柔軟性（低温可撓性）に優れている。

【0045】③耐加水分解性の評価

厚さ100μmのポリアミドエラストマーのフィルムを形成し、このフィルムを100℃の熱水中に7日間放置*

*して、その前後でフィルムをDMF溶媒に溶解して30℃で測定した対数粘度の保持率(%)を下記の式に従って求め、耐加水分解性の指標とした。その結果を下記の表4に示す。

【0046】

【数2】

$$\text{対数粘度の保持率(\%)} = \frac{\text{熱水中に7日間放置後の対数粘度}}{\text{熱水中に7日間放置前の対数粘度}} \times 100$$

【0047】

※10※【表4】

表4

参考例	ポリエステル	ポリアミドエラストマーの物性		
		ガラス転移温度(℃)	耐屈曲性評価	耐加水分解性(%)
9	I	-50	○	75
10	J	-52	○	77
11	K	-62	○	90
12	L	-30	△	74

【0048】表4の結果から、式(1)および/または式(2)で表される繰り返し単位を含有するポリエステルI~Kを使用した場合(参考例9~11)と、式

(1)または式(2)で表される繰り返し単位を含まないポリエステルLを使用した場合(参考例12)とを比較すると、得られるポリアミドエラストマーの物性が次のとおり相違することが明らかである。

【0049】すなわち、参考例9~11で得られるポリアミドエラストマーは、参考例12で得られるポリアミドエラストマーよりもガラス転移温度が低く、耐屈曲性に優れており、低温柔軟性に優れている。さらに、耐加

20 水分解性も2-メチル-1,8-オクタンシオールや1,9-ノナンシオールを含有するポリエステルと同等であり、遜色がない。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える新規なポリエステルが提供され

